

43888-292
SHIBATA et al.
January 29, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 月 3 0 日

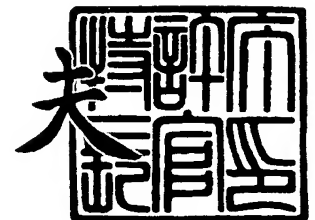
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 2 2 5 5 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 2 2 5 5 0]

出 願 人
Applicant(s): 松 下 電 器 産 業 株 式 会 社

2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 3 8 0 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033740311

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 08/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 柴田 礎一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 原田 充

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 面屋 和則

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 浦田 ▲隆▼行

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 長谷 伸啓

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 日下部 弘樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 小原 英夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 伊藤 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100117972

【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池およびそのセパレータ板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の両面に配置した一对の電極、および前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸化剤ガスを供給・排出するガス流路を有する一对の導電性セパレータ板を具備する高分子電解質型燃料電池であって、前記導電性セパレータ板は、主材料の導電性炭素粒子、およびバインダー樹脂よりなり、さらにアニオン及びカチオンの少なくとも一方を捕捉する機能を有する材料を含んでいることを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【請求項 2】 前記アニオン及びカチオンの少なくとも一方を捕捉する機能を有する材料が、有機イオン交換体、無機イオン交換体、有機吸着体、または無機吸着体からなり、粒径 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の粒子が 50% 以上となる粒度分布を有し、かつ前記樹脂 100 質量部に対し、1～10 質量部である請求項 1 記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項 3】 水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の両面に配置した一对の電極、および前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸化剤ガスを供給・排出するガス流路を有する一对の導電性セパレータ板を具備する高分子電解質型燃料電池であって、前記導電性セパレータ板は、主材料である導電性炭素粒子およびバインダー樹脂よりなり、その表面に、アニオン及びカチオンの少なくとも一方を捕捉する機能を有する材料の塗膜を有することを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【請求項 4】 前記塗膜の厚みが $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ である請求項 3 記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項 5】 導電性炭素粒子、バインダー樹脂、並びにアニオン及びカチオンの少なくとも一方を捕捉する機能を有する材料を混合した混合物を、圧縮成型、射出成型または転写成型することを特徴とする高分子電解質型燃料電池用セパレータ板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポータブル電源、電気自動車用電源、家庭内コージェネレーションシステム等に使用される高分子電解質を用いた燃料電池及びその導電性セパレータ板の製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気など酸素を含有する燃料ガスとを電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生させるものである。この燃料電池は、基本的には、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜、および高分子電解質膜の両面に配置された一对の電極からなる。電極は、白金族金属触媒を担持した導電性カーボン粉末を主成分とする触媒層、およびこの触媒層の外面に形成された、通気性と電子導電性を併せ持つ、例えば撥水处理を施したカーボンペーパーからなるガス拡散層から構成される。

供給するガスが外にリークしたり、燃料ガスと酸化剤ガスとが互いに混合したりしないように、電極の周囲には高分子電解質膜を挟んでガスシール材やガスケットが配置される。このシール材やガスケットは、電極及び高分子電解質膜と一体化してあらかじめ組み立てられる。これをMEA（電解質膜－電極接合体）と呼ぶ。MEAの外側には、これを機械的に固定するとともに、隣接したMEAを互いに電氣的に直列に接続するための導電性のセパレータ板が配置される。セパレータ板のMEAと接触する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路が形成される。ガス流路は、セパレータ板と別に設けることもできるが、セパレータ板の表面に溝を設けてガス流路とする方式が一般的である。

これらのMEAとセパレータ板を交互に重ねていき、10～200セル積層した後、集電板と絶縁板を介して端板でこれを挟み、締結ボルトで両端から固定するのが一般的な積層電池の構造である。

【 0 0 0 3 】

このような高分子電解質型燃料電池に用いるセパレータ板は、導電性が高く、

かつ反応ガスに対して高い気密性を持ち、さらに水素／酸素を酸化還元する際の反応に対して高い耐食性、即ち耐酸性を持つ必要がある。このような理由で従来のセパレータ板は、グラッシーカーボン板の表面に切削加工でガス流路を形成する方法や、特許文献1および2に記載されているように、導電性炭素粉末に対してフェノール樹脂やエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂をバインダーとして添加したものを、樹脂が黒鉛化しない温度で加熱圧縮成型やトランスファー成形、射出成型する方法により製造している。

【0004】

セパレータ板をグラッシーカーボン板の切削で作る従来の方法では、グラッシーカーボン板の材料コストそのものが高いうえに、これを切削するためのコストを引き下げることにも困難である。また、バインダーとしてフェノール樹脂やエポキシ樹脂といった熱硬化性樹脂を添加した導電性炭素粉末を成形する方法では、樹脂の種類や添加量を最適化することにより、燃料電池のセパレータ板として必要な導電性や物理的強度を付与することが可能である。また、圧縮成型やトランスファー成形、射出成型といった製造方法は、切削に比べ生産速度が速く、硬化剤や硬化促進剤の添加により硬化時間の短縮が可能であるなど、量産性の面でも優れている。

【0005】

しかしながら、バインダーとして樹脂を含むセパレータ板は、高温の水蒸気に長時間さらされると、樹脂成分に含まれる官能基や未反応基が遊離あるいは分解され、イオンの形で溶出することが知られている。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、その製造過程で未反応部分にクロロ基を持つため、硬化後の樹脂より塩化物イオンが溶出し、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂からは臭化物イオンが溶出する。また、量産性を高めるために必要な硬化剤や硬化促進剤には一般的にアミン系の化合物が用いられており、硬化後の樹脂より、アンモニアあるいはアンモニウムイオンが溶出する。また、特許文献3に記載されているように、ノボラック型のフェノール樹脂においても、燃料電池の運転時に遊離フェノールやホルマリン、アンモニア、硬化剤などのイオン及び有機物の溶出が起こる。

【0006】

このようなセパレータ板より溶出するイオンあるいは有機物は、燃料電池に用いられている白金族金属触媒の触媒能や高分子電解質膜のイオン導電性を低下させるため、たとえ少量の溶出であっても長期間の運転の中で蓄積し、燃料電池の性能を損なうことになる。

バインダー樹脂としては、熱可塑性樹脂を用いるものもあり、例えばポリビニルクロライド樹脂からは塩化物イオンが溶出して金属触媒表面に吸着するなどの不都合を生じさせる。

【特許文献1】

特開昭60-246568号公報

【特許文献2】

特開平9-505002号公報

【特許文献3】

特開2002-8676号公報

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑み、バインダー樹脂より電極や高分子電解質に有害なイオンや有機物が溶出するのを抑制して、長期運転における特性の低下がない高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

本発明は、またそのようなセパレータ板の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

以上の課題を解決するため本発明の高分子電解質型燃料電池は、水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の両面に配置した一対の電極、および前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸化剤ガスを供給・排出するガス流路を有する一対の導電性セパレータ板を具備する高分子電解質型燃料電池であって、前記導電性セパレータ板は、主材料の導電性炭素粒子、およびバインダー樹脂よりなり、さらにアニオン及びカチオンの少なくとも一方を捕捉する機能を有する材料を含んでいることを特徴とする。

ここに用いる前記アニオン及びカチオンの少なくとも一方を捕捉する機能を有する材料は、有機イオン交換体、無機イオン交換体、有機吸着体、または無機吸着体からなり、粒径 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の粒子が 50% 以上となる粒度分布を有し、かつ前記樹脂 100 質量部に対し、1～10 質量部であることが好ましい。

【0008】

本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の両面に配置した一对の電極、および前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸化剤ガスを供給・排出するガス流路を有する一对の導電性セパレータ板を具備する高分子電解質型燃料電池であって、前記導電性セパレータ板は、主材料である導電性炭素粒子およびバインダー樹脂よりなり、その表面に、アニオン及びカチオンの少なくとも一方を捕捉する機能を有する材料の塗膜を有する高分子電解質型燃料電池を提供する。

前記塗膜の厚みは、 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明は、導電性炭素粒子、バインダー樹脂、並びにアニオン及びカチオンの少なくとも一方を捕捉する機能を有する材料を混合した混合物を、圧縮成型、射出成型またはトランスファー成型することを特徴とする高分子電解質型燃料電池用セパレータ板の製造方法をも提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の要点は、高分子電解質型燃料電池の構成要素である、導電性炭素粉末を主成分とし、バインダー樹脂を含む導電性セパレータ板に、トラッピング剤を添加または表面に塗布することで、電池特性の低下を引き起こすイオン性溶出物の溶出量を抑制する点にある。

本発明による導電性セパレータ板を用いた燃料電池は、長期間の運転において高い電池特性を維持することができる。

【0010】

ここに用いるトラッピング剤は、粒径 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の粒子が 50% 以上を占める粒度分布を有するものとする。ことで、重量当たりの表面積が増加し、

対象となる溶出イオンとの接触機会が増えるため、少ない添加量で高い捕捉能力を得ることが可能となる。また、添加量をバインダー樹脂 100 重量部に対し 1 ～ 10 重量部の添加量とすることで、添加による導電性の低下を無視できる程度に抑制することができる。

トラッピング剤をセパレータ板の表面に塗布する場合、トラッピング剤の膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 未満であると、溶出成分を十分に捕捉することができずに十分な効果が得られず、 $50\ \mu\text{m}$ を超えるとガス拡散層とセパレータ板間の電子移動における抵抗となるため、電池特性の低下を引き起こしてしまう。したがって、前述したセパレータ板における表面塗布層は、厚みが $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ であることが望ましい。

【0011】

本発明に用いるトラッピング剤のうち、有機イオン交換体としては、スチレン系またはアクリル系の樹脂を基体として、4級アンモニウム、3級アミン、2-ヒドロキシプルピルアミノ基、トリエチルアミノ基、ジエチルアミノエチル基、エピクロロヒドリントリエタノールアミン、p-アミノベンジル基などを交換基として持つ陰イオン交換樹脂がある。また、スチレン系、メタクリル酸系またはアクリル酸系の樹脂を基体として、スルホン酸、カルボン酸、スルホエチル基、ホスホメチル基、スルホン酸、フェノール、リン酸基、カルボキシメロキシプルアミノ基、トリメチルアミノ基などを交換基として持つ陽イオン交換樹脂や、スチレン系の樹脂を基体として陽イオン交換基と陰イオン交換基の両官能基を持つ交換樹脂などが挙げられる。また、無機イオン交換体としては、シャバサイト、モルデナイト、フォージャサイトなどのゼオライト系や、アンチモン酸リチウムなどのアンチモン系、水酸化リン酸鉛、合成アルミノケイ酸塩、ハイドロタルサイトなどの無機イオン交換体などが挙げられる。また、有機吸着体としては、スチレン-ジビニルベンゼン、メタクリル酸エステル、ビニルピリジンなどが挙げられる。無機吸着体としては、シリカゲルなどが挙げられる。

上記のカチオンもしくはアニオンまたは両方を捕捉する機能を有する材料は、これらの中で1種類を単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。

【0012】

導電性炭素粉末としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛、メソフェーズカーボン、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラッシーカーボンなどを挙げることができるが、特に限定されない。さらに、導電助剤として、カーボンナノチューブなどの繊維状カーボンフィラーや、例えば、銀、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル、鉛、すず、チタン、亜鉛、タングステン、コバルト、モリブデンなどまたはそれらの合金などの金属フィラーを添加してもよい。

【0013】

バインダーの熱硬化性樹脂としては、尿素樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂などのアミノ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂、レゾール型、ノボラック型などのフェノール樹脂、およびポリイミド樹脂が好ましく、単独で用いても、2種以上を混合して使用しても良い。エポキシ樹脂を使用する場合、エポキシ希釈剤としてスチレンオキシド、ブチルグリシジルエーテルなどのアルコールのグリシジルエーテル、カルボン酸のグリシジルエステルなど、さらにグリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのシラン類を適宜添加しても良い。硬化剤、硬化触媒としては、アミン、ポリアミン、アミンアダクト、アミン塩、ポリアミド、イミダゾール誘導体、シジアンジアミド、尿素化合物、メラミン誘導体、ルイス酸塩、ケチミン、酸ヒドラジド、酸無水物、ポリチオール、スルフィド誘導体、フェノール樹脂、アミノ樹脂などを用いても良い。また、強度・靱性などの物性調整を目的として、例えば、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ポリニトリルブタジエンなどのゴム類、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、セルロース類、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂などを適宜配合しても良い。

熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリ

メタクリル酸メチル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリオキサメチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロライド、フッ素樹脂、ポリフェニルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルベンデンなどを用いることができる。

【0014】

次に、以下の実施例に用いたMEAおよびセパレータ板の構造について説明する。

図1は、MEAの構成を示す縦断面図である。11はカーボンペーパーやカーボン不織布からなる拡散層、12はその片面に形成した触媒層であり、両者を併せて電極13と呼ぶ。この一对の電極により高分子電解質膜14を挟んでMEA15が構成される。

【0015】

図2はセパレータ板をカソード側から見た正面図であり、図3はその背面図で、アノード側から見た正面図である。このセパレータ板20は、カソード側セパレータ板とアノード側セパレータ板とを兼ねている。セパレータ板20は、一方の端部に、酸化剤ガスの入り口側マニホールド孔23a、燃料ガスの入り口側マニホールド孔24aおよび冷却水の入り口側マニホールド孔25aを有し、他方の端部に、酸化剤ガスの出口側マニホールド孔23b、燃料ガスの出口側マニホールド孔24bおよび冷却水の出口側マニホールド孔25bを有する。セパレータ板20のカソードと対向する面には、マニホールド孔23aから23bに連なる溝26が形成され、この溝内には中央を仕切るリブ27と複数の平行するガス流路29を形成するためのリブ群28が設けてある。

一方、セパレータ板20のアノードと対向する面には、マニホールド孔24aから24bに連なる溝30が形成され、この溝内には中央を仕切るリブ31と複数の平行するガス流路33を形成するためのリブ群32が設けてある。

ここに示したセパレータ板20は、単電池間に挿入されるものであり、単電池を複数個積層した積層電池の端部に位置するカソード側のセパレータ板は、一方

の面には図2のようなガス流路を有するが、他方の面は平面である。また、積層電池の端部に位置するアノード側のセパレータ板は、図3のようなガス流路を有するが、他方の面は平面である。

【0016】

図4はセパレータ板の冷却水の流路を有する面側の正面図である。このセパレータ板41は、セパレータ板20と同様に、一方の端部に、酸化剤ガスの入り口側マニホールド孔43a、燃料ガスの入り口側マニホールド孔44aおよび冷却水の入り口側マニホールド孔45aを有し、他方の端部に、酸化剤ガスの出口側マニホールド孔43b、燃料ガスの出口側マニホールド孔44bおよび冷却水の出口側マニホールド孔45bを有する。セパレータ板41の一方の表面には、マニホールド孔44aから44bに連なる、冷却水の流路を形成する溝46が形成され、この溝内には複数の円形のリブ47が設けてある。

このセパレータ板41は、その一对を、冷却水の流路46を有する面を対向させて接合し、両者間に冷却水を流す冷却部を構成する。そして、一方のセパレータ板の裏面には酸化剤ガスの流路を形成し、他方のセパレータ板の裏面には燃料ガスの流路を形成する。

【0017】

図5はMEAの正面図である。MEA50は、高分子電解質膜51とこれを挟む電極52からなり、高分子電解質膜51には、一方の端部に、酸化剤ガスの入り口側マニホールド孔53a、燃料ガスの入り口側マニホールド孔54aおよび冷却水の入り口側マニホールド孔55aを有し、他方の端部に、酸化剤ガスの出口側マニホールド孔53b、燃料ガスの出口側マニホールド孔54bおよび冷却水の出口側マニホールド孔55bを有する。

【0018】

以下に示す実施例においては、図5に示すMEA50をセパレータ板20を介して積層し、2セル毎に上記の冷却部を形成する一对のセパレータ板41を挿入して100セルを積層した。そして、電極52の周囲を囲むように、高分子電解質膜51と導電性セパレータ板との間には、酸化剤ガス、燃料ガスおよび冷却水のための各一对のマニホールド孔を設けたガスケットを介在させた。

【0019】

【実施例】

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

《実施例 1～5、比較例 1～6》

まず、触媒層を有する電極の作製方法を説明する。アセチレンブラック粉末に、平均粒径約 30 Å の白金粒子を 25 重量%担持したものを電極の触媒とした。この触媒粉末のイソプロパノール分散液と、パーフルオロカーボンスルホン酸粉末のエチルアルコール分散液を混合してペースト状のインクを調製した。

一方、電極の支持体になる、外寸 8 cm×10 cm、厚み 360 μm のカーボン不織布（東レ（株）製、TGP-H-120）を、フッ素樹脂の水性ディスパージョン（ダイキン工業（株）製、ネオフロンND1）に浸漬した後乾燥し、400℃で30分加熱することで、撥水性を与えた。このカーボン不織布の一方の面に、前記のインクをスクリーン印刷法を用いて塗布することで触媒層を形成した。このとき、触媒層の一部は、カーボン不織布の中に埋まり込んでいた。このようにして作製した触媒層とカーボン不織布とを合わせて電極とした。電極中に含まれる白金量は 0.5 mg/cm²、パーフルオロカーボンスルホン酸の量は 1.2 mg/cm²となるよう調整した。

次に、外寸が 10 cm×20 cm のプロトン伝導性高分子電解質膜の裏表両面に、一对の電極を触媒層が電解質膜の側に接するようにホットプレスで接合し、これを電解質膜電極接合体（MEA）とした。ここでは、プロトン伝導性高分子電解質膜として、パーフルオロカーボンスルホン酸を 50 μm の厚みに薄膜化したものを用いた。

【0020】

次に、本発明のポイントであるトラッピング剤を含む導電性セパレータ板について説明する。

表 1 および表 2 の組成（表中の各材料の数値の単位は重量部）の原料をニーダーで混合し、押出成形することにより 3 mm φ×5 mm のペレットを作製した。これを、セパレータ板を成形するための金型を備えた射出成型機を用いて下記の成形条件で射出成形を行い、セパレータ板を製作した。ただし、実施例 5 および

比較例 5 については、ペレットの流動性が不足したため、射出成形による製造ができなかったため、下記の成形条件で圧縮成形を行った。

【0021】

[成型条件]

1) 射出成形

シリンダ温度: 90℃

射出圧力: 180 MPa

射出時間: 10 sec

金型温度: 180℃

硬化時間: 60 sec

2) 圧縮成形

成型圧力: 190 MPa

成型温度: 180℃

成型時間: 300 sec

【0022】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
導電性炭素	人造黒鉛	80	80	80	80	80
バインダー 樹脂	クレゾールノボラック型 エポキシ樹脂	12	12	12	12	—
	ノボラック型 フェノール樹脂	—	—	—	—	12
硬化剤	ポリカルボジイミド樹脂	8	8	8	8	—
	ヘキサメチレンテトラミン	—	—	—	—	8
硬化促進剤	ジメチルベンジルアミン	0.2	0.2	0.2	0.2	—
トラッピング剤	陽イオン交換体 ※1	1	—	—	—	1
	陰イオン交換体 ※2	1	—	—	—	1
	両イオン交換体 ※3	—	2	—	—	—
	シリカゲル ※4 粒径 1 μm ~ 5 μm	—	—	2	0.2	—
	シリカゲル ※5 粒径 10 μm ~ 14 μm	—	—	—	—	—

【0023】

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
導電性炭素	人造黒鉛	80	80	80	80	80
バインダー樹脂	クレゾールノボラック型 エポキシ樹脂	12	12	12	12	—
	ノボラック型 フェノール樹脂	—	—	—	—	12
硬化剤	ポリカルボジイミド樹脂	8	8	8	8	—
	ヘキサメチレンテトラミン	—	—	—	—	8
硬化促進剤	ジメチルベンジルアミン	0.2	0.2	0.2	0.2	—
トラッピング剤	陽イオン交換体 ※1	—	2	0.5	—	—
	陰イオン交換体 ※2	—	2	0.5	—	—
	両イオン交換体 ※3	—	—	—	—	—
	シリカゲル ※4 粒径 0.4 μ m ~ 1.0 μ m	—	—	—	—	—
	シリカゲル ※5 粒径 8 μ m ~ 18 μ m	—	—	—	2	—

【0024】

表 1 および 2 において、※ 1 はジルコニウム系陽イオン交換体（東亜合成（株）製 IXE-100）、※ 2 はジルコニウム系陰イオン交換体（東亜合成（株）製 IXE-800）、※ 3 はアンチモン・ビスマス系両イオン交換体（東亜合成（株）製 IXE-600）、※ 4 は旭硝子（株）製 SUNSPHERE(r)H-31 をふるいにて分級したもの、※ 5 は旭硝子（株）製 SUNSPHERE(r)H-121 をふるいにて分級したものである。

【0025】

以上のようにして、図 2 および図 3 に示した構造の導電性セパレータ板 20、および図 4 に示した冷却水の流路を有するセパレータ板 41 を作製した。セパレータ板 20 の大きさは 10 cm × 20 cm、厚さは 4 mm であり、溝 26 および 30 の深さは 1.5 mm、リブ 28 および 32 の幅は 1 mm、これらリブ間のガス流路 29 および 33 の幅は 2 mm である。

セパレータ板 41 は、セパレータ板 20 と同じ大きさであり、冷却水の流路となる溝 46 の深さは 1.5 mm である。

次に、上記で作製した MEA の水素イオン伝導性高分子電解質膜に、図 5 のように、酸化剤ガス、燃料ガス及び冷却水流通用のマニホールド孔を形成した。この MEA 100 個に前記の導電性セパレータ板 20 および 41 を組み合わせて電池スタックを組み立てた。電池スタックの両端部には、ステンレス鋼製の集電板

、電気絶縁材料の絶縁板、および端板を重ね合わせ、これらを締結ロッドで固定した。この時の締結圧はセパレータ板の面積当たり 10 kgf/cm^2 とした。

また、イオン等の溶出がない比較例のセパレータ板として、上記と同じ大きさと厚さのグラッシーカーボン板に、切削加工によりガス流路を形成したものを比較例 6 とした。

【0026】

このように作製した実施例 1～5 および比較例 1～6 の高分子電解質型燃料電池を、 85°C に保持し、アノードに 83°C の露点となるよう加湿・加温した水素ガスを、カソードに 78°C の露点となるよう加湿・加温した空気をそれぞれ供給した。その結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、 96 V の電池開放電圧を得た。

この電池を燃料利用率 80% 、酸素利用率 50% 、電流密度 0.7 A/cm^2 の条件で連続発電試験を行い、発電開始 24 時間経過後の平均電圧および 800 時間経過後の平均電圧を計測した。その結果を表 3 に示す。

【0027】

【表 3】

	12 時間後の電圧 (V)	8000 時間後の電圧 (V)	電圧変化 (V)
実施例 1	69.2	62.4	- 6.8
実施例 2	69.1	62.2	- 6.9
実施例 3	69.3	62.4	- 6.9
実施例 4	69.6	62.8	- 6.8
実施例 5	69.2	62.4	- 6.8
比較例 1	69.6	58.6	- 11.0
比較例 2	67.8	61.4	- 6.4
比較例 3	69.5	58.9	- 10.6
比較例 4	68.3	60.1	- 8.2
比較例 5	69.6	59.4	- 10.2
比較例 6	70.0	63.1	- 6.9

【0028】

実施例 1～5 の電池の電圧変化は比較例 1～5 に比べ小さく、また、比較例 6 と同等であり、適切な粒径のトラッピング剤を適量添加することにより電池特性改善の効果が確認された。

【0029】

《実施例 6～7、比較例 7～8》

MEA は、前記の実施例と同じものとした。

セパレータ板は、比較例 5 のセパレータ板に、トラッピング剤としてのパーフルオロカーボンスルホン酸粉末のエチルアルコール分散液を、スプレーを用いて塗布し、80℃の高温槽で30分間乾燥させた。この作業を数回繰り返し、表 4 に示すように、各種膜厚のトラッピング剤の塗膜を有するセパレータ板を調製した。

【0030】

【表 4】

	実施例 6	実施例 7	比較例 7	比較例 8
トラッピング剤 の膜厚(μm)	1	50	0.5	100

【0031】

これらのセパレータ板を用いて前記実施例と同様にして100セル積層の電池スタックを組み立てた。このように作製した実施例 6～7 および比較例 7～8 の高分子電解質型燃料電池を、前記実施例と同条件で作動させたところ、電流を外部に出力しない無負荷時には、9.6V の電池開放電圧を得た。次に、これらの電池の連続発電試験を行い、発電開始24時間経過後の平均電圧および8000時間経過後の平均電圧を計測した。その結果を表 5 に示す。

【0032】

【表 5】

	1 2 時間後の電圧 (V)	8 0 0 0 時間後の電圧 (V)	電圧変化 (V)
実施例 6	6 9 . 2	6 2 . 4	- 6 . 8
実施例 7	6 9 . 3	6 2 . 5	- 6 . 8
比較例 7	6 9 . 3	5 9 . 4	- 9 . 9
比較例 8	6 0 . 6	5 4 . 6	- 6 . 0

【0033】

実施例 6～7 の電池の電圧変化は比較例 7、8 に比べ小さく、また、表 4 の比較例 6 と同等であり、トラッピング剤を適切な膜厚となるように塗布することにより電池特性の改善効果が確認された。

【0034】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、バインダー樹脂より溶出する成分による長期間運転における電池性能の低下を防ぐことが可能となる。これにより、安価でかつ加工性、成形性に優れた樹脂を材料としたセパレータ板を製造することが可能となり、燃料電池のセパレータ板の生産性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例における燃料電池の MEA の構成を示す要部の縦断面図である。

【図 2】

本発明の実施例の燃料電池に用いたセパレータ板のカソード側から見た正面図である。

【図 3】

同セパレータ板の背面図である。

【図 4】

本発明の実施例の燃料電池に用いた他のセパレータ板の正面図である。

【図 5】

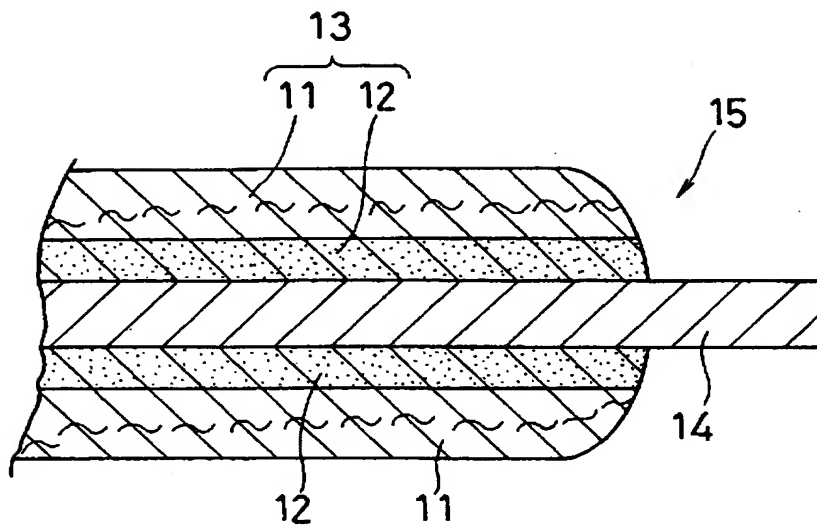
本発明の実施例の燃料電池に用いたMEAシートの正面図である。

【符号の説明】

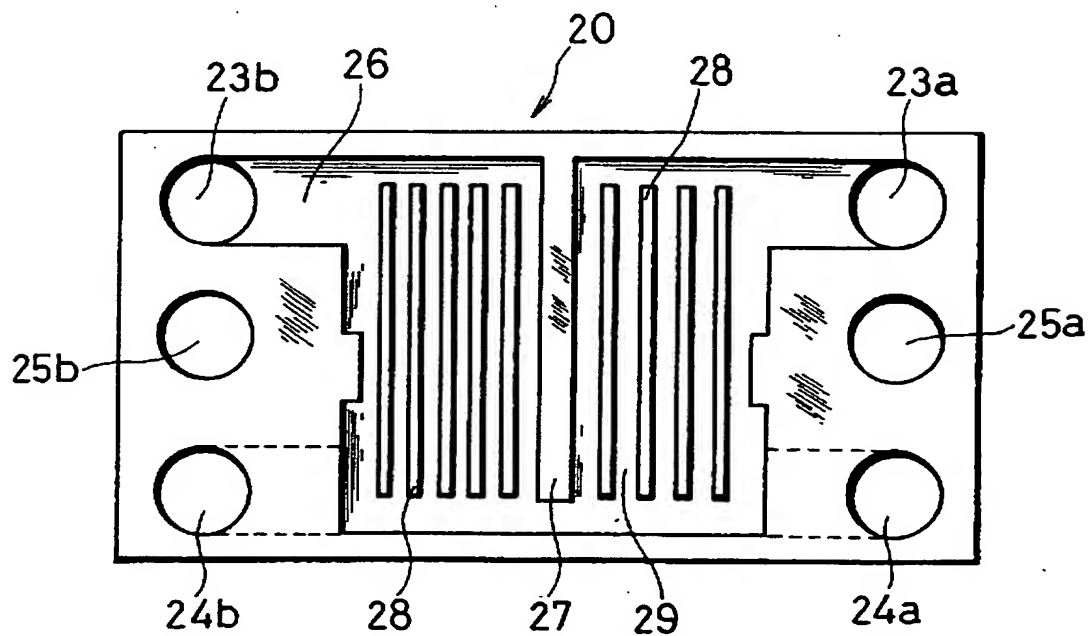
- 1 1 拡散層
- 1 2 触媒層
- 1 3 電極
- 1 4 水素イオン伝導性高分子電解質膜
- 1 5、5 0 MEA
- 2 0、4 1 セパレータ板
- 2 3 a、2 3 b、4 3 a、4 3 b、5 3 a、5 3 b 酸化剤ガスのマニホールド孔
- 2 4 a、2 4 b、4 4 a、4 4 b、5 4 a、5 4 b 燃料ガスのマニホールド孔
- 2 5 a、2 5 b、4 5 a、4 5 b、5 5 a、5 5 b 冷却水のマニホールド孔
- 2 6、2 9、3 0、3 3 ガス流路用溝
- 4 6 冷却水の流路

【書類名】 図面

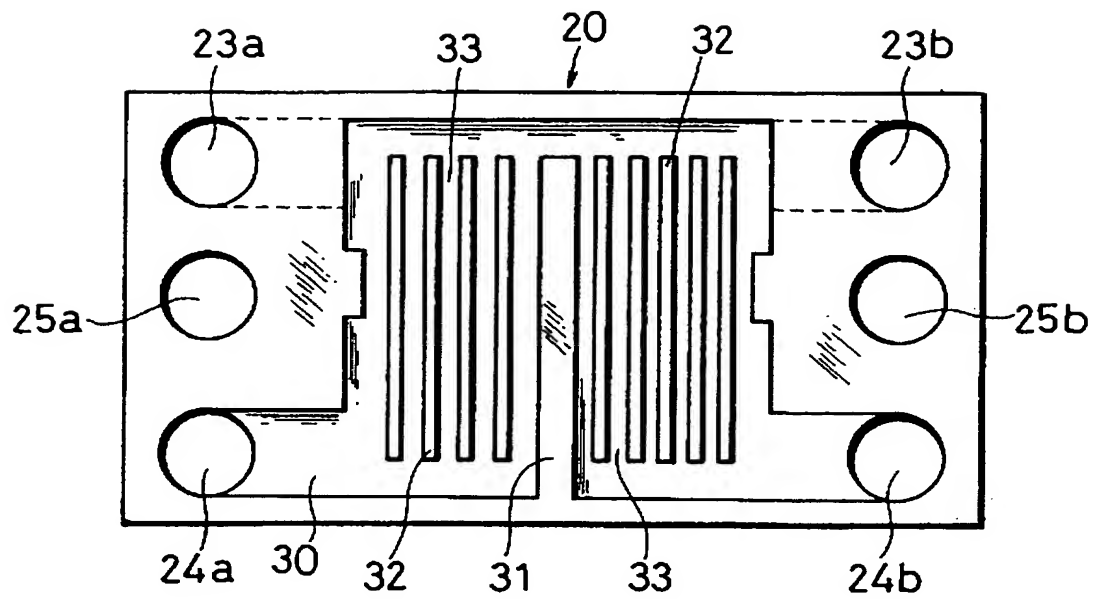
【図 1】



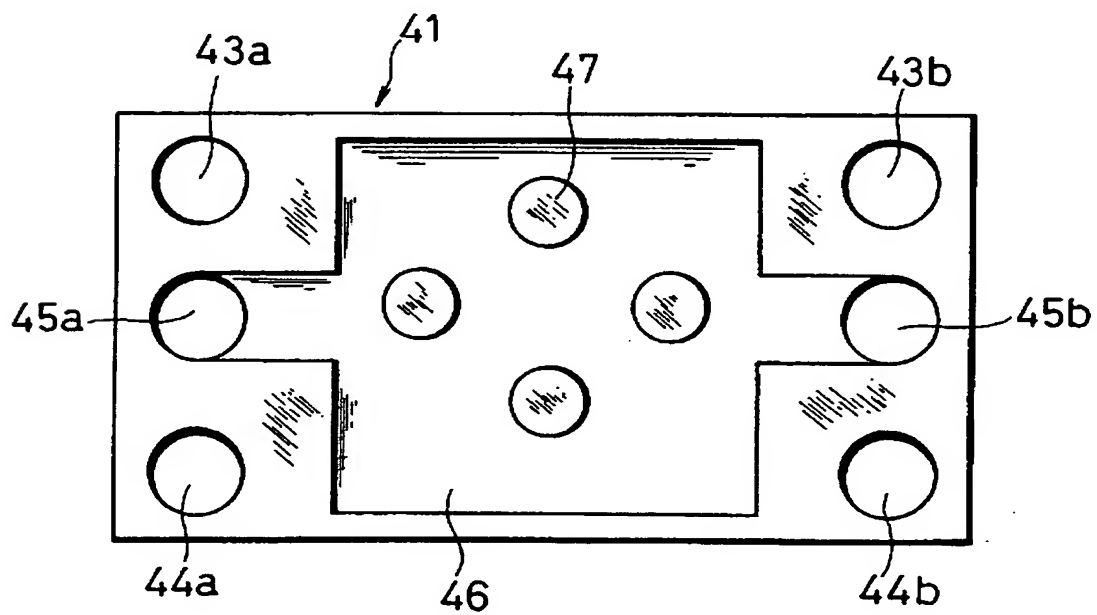
【図 2】



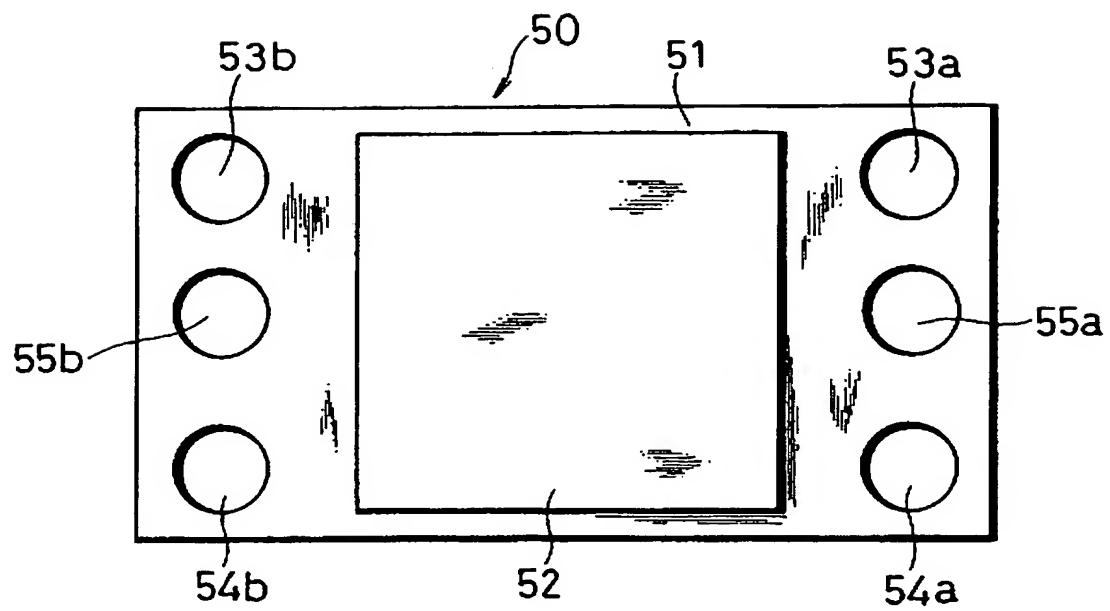
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導電性炭素粉末とバインダー樹脂を原料にして成形加工したセパレータ板は、バインダーである樹脂より溶出するイオンあるいは有機物により、電極の白金族金属触媒の触媒能や高分子電解質膜のイオン導電性を低下させる。本発明は、そのような溶出を抑制して、長期運転における特性の低下がない高分子電解質型燃料電池を提供する。

【解決手段】 溶出成分を捕捉する機能を持つトラッピング剤をセパレータ板の中に添加、あるいは表面に塗布することで電池特性に悪影響を与える成分の溶出を防ぐ。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 2 2 5 5 0
受付番号	5 0 3 0 0 1 5 0 0 8 0
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 1 月 3 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 1月30日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 2 2 5 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社

